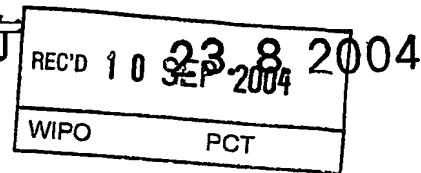


日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 8月25日

出願番号 Application Number: 特願2003-300473

[ST. 10/C]: [JP2003-300473]

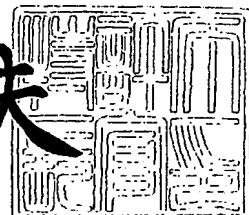
出願人 Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 PTK-000481
【提出日】 平成15年 8月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 59/20
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県大竹市玖波4丁目4番1号
 【氏名】 高井 英行
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県広島市西区草津東1-11-25-401
 【氏名】 前嶋 尚
【特許出願人】
 【識別番号】 000002901
 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
 【代表者】 小川 大介
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013859
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物 10～99重量%、及び、(B) 上記(A)と異なるエポキシ化合物 90～1重量%、((A)と(B)の合計は100重量%)からなる組成物 100重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤 0.01～20重量部を配合してなる熱硬化型樹脂組成物。

【請求項2】

さらに、(D) エポキシ基を有するアクリル樹脂 5～20重量部を配合してなる請求項1に記載の熱硬化型樹脂組成物。

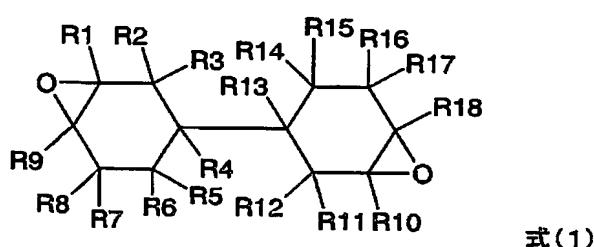
【請求項3】

(D) エポキシ基を有するアクリル樹脂が、エポキシ基の他に水酸基も有するものであることを特徴とする請求項2に記載の熱硬化型樹脂組成物。

【請求項4】

(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(1)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～3に記載の熱硬化型樹脂組成物。

【化1】

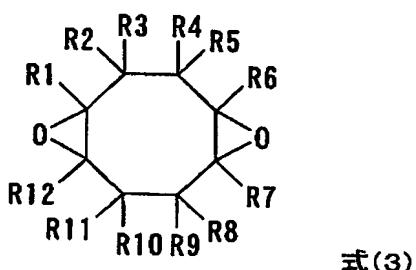


(式中でR1～R18は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【請求項5】

(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(3)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～3に記載の熱硬化型樹脂組成物。

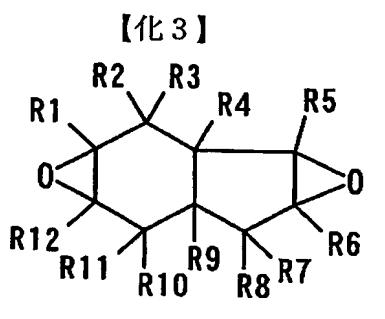
【化2】



(式中でR1～R12は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【請求項6】

(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(5)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～3に記載の熱硬化型樹脂組成物。



(式中でR1～R12は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の熱硬化型樹脂組成物を、加熱により硬化させた透明材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱硬化型エポキシ樹脂組成物および透明材料

【技術分野】

【0001】

本発明は加熱により硬化し、透明性、寸法安定性、耐熱性に優れた硬化物を形成するとのできる熱硬化型エポキシ樹脂組成物、及びこの組成物を使用した透明材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶や有機ELが用いられた表示装置が各種携帯機器に搭載され、携帯機器の小型化、薄型化、軽量化が進められている。液晶や有機ELが用いられた表示装置の基板や表示部分には、ガラスが使用されているが、ガラスは、比重が重い上に衝撃に弱いため何らかの代替品が望まれている。

【0003】

しかし、各種熱可塑性樹脂では、耐熱性や透明性が代替品として十分でなく、又、現在市販されている芳香族系のエポキシ樹脂も硬化物の透明性が不十分であり、さらに、比較的透明性のよい非芳香族系のエポキシ樹脂は耐熱性、透明性、寸法安定性が十分でないなど問題があり、ガラスの代替品として使用可能な新たな素材が望まれている。ここで、液晶パネル用透明基板を脂環式酸無水物とエポキシ樹脂の硬化物で作成する技術も開示されている（特許文献1参照。）が、耐熱性や寸法安定性が不十分であった。

【特許文献1】特開平2-169620号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、耐熱性、寸法安定性、透明性に優れた、ガラス基板の代替品となる熱硬化型樹脂組成物を提供することある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、脂環エポキシからエステル結合を外すことでの透明性が保たれたままエポキシ樹脂の耐熱性、寸法安定性が向上することを見出し、本発明に至った。

【0006】

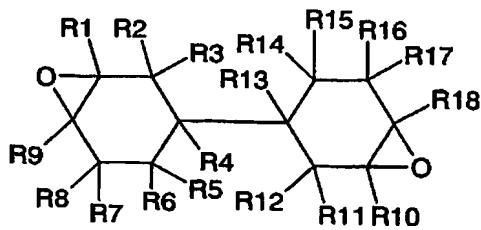
すなわち、本発明は、(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物10～99重量%、及び、(B) 上記(A)と異なるエポキシ化合物90～1重量%、(A)と(B)の合計は100重量%）からなる組成物100重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤0.01～20重量部を配合してなる熱硬化型樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物10～99重量%、及び、(B) 上記(A)と異なるエポキシ化合物90～1重量%、(A)と(B)の合計は100重量%）からなる組成物100重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤0.01～20重量部、(D) エポキシ基を有するアクリル樹脂5～20重量部を配合してなる熱硬化型樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、(D) エポキシ基を有するアクリル樹脂が、エポキシ基の他に水酸基も有するものであることを特徴とする前記の熱硬化型樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

また、本発明は、(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(1)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする前記の熱硬化型樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

【化4】



式(1)

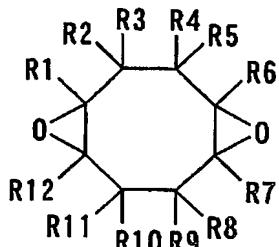
(式中でR1～R18は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【0009】

また、本発明は、(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(3)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする前記の熱硬化型樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【化5】



式(3)

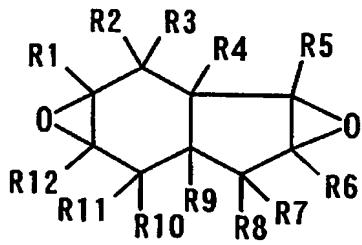
(式中でR1～R12は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【0011】

また、本発明は、(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(5)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする前記の熱硬化型樹脂組成物を提供するものである。

【0012】

【化6】



式(5)

(式中でR1～R12は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【0013】

また、本発明は、前記の熱硬化型樹脂組成物を、加熱により硬化させた透明材料を提供するものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明の熱硬化型樹脂組成物は、カチオン重合開始剤の存在下で、効率よくカチオン重合により硬化させることができ、硬化により得られた透明材料は、透明性、耐熱性、寸法

安定性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0016】

本発明における熱硬化型樹脂組成物は、加熱によって、カチオン重合を起こして硬化する樹脂組成物であり、(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物10～99重量%、及び、(B) 上記(A)と異なるエポキシ化合物90～1重量%、((A)と(B)の合計は100重量%)からなる組成物100重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤0.01～20重量部を配合してなるもの、あるいは、(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物10～99重量%、及び、(B) 上記(A)と異なるエポキシ化合物90～1重量%、((A)と(B)の合計は100重量%)からなる組成物100重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤0.01～20重量部、(D) エポキシ基を有するアクリル樹脂5～20重量部を配合してなるものである。

【0017】

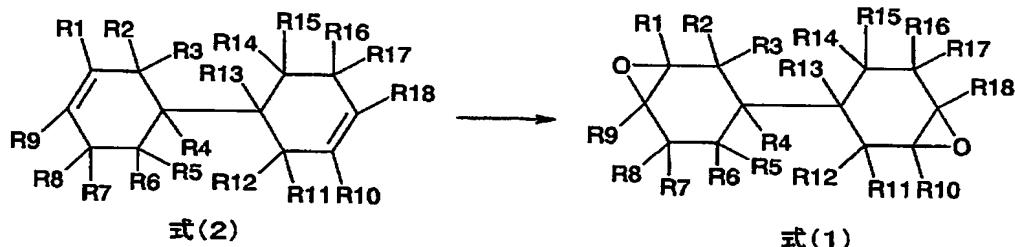
本発明における(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物の具体例としては、下記の式(1)、(3)、(5)で示される化合物を挙げることができる。

【0018】

式(1)の非エステル型脂環エポキシ化合物において、R1～R18は、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基を示し、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。又、式(1)の非エステル型脂環エポキシ化合物の製造方法であるが、例えば、ビシクロヘキシル-3,3'-ジエン骨格を持つ式(2)で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸または過酸化水素水によって酸化させることにより製造することができる。

【0019】

【化7】

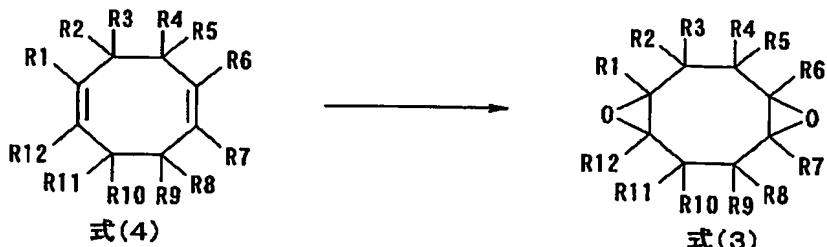


【0020】

式(3)で表される非エステル型脂環エポキシ化合物において、R1～R12は、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基を示し、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。又、式(3)の非エステル型脂環エポキシ化合物の製造方法であるが、例えば、シクロオクタジエン骨格を持つ式(4)で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸または過酸化水素水によって酸化させることにより製造することができる。

【0021】

【化8】

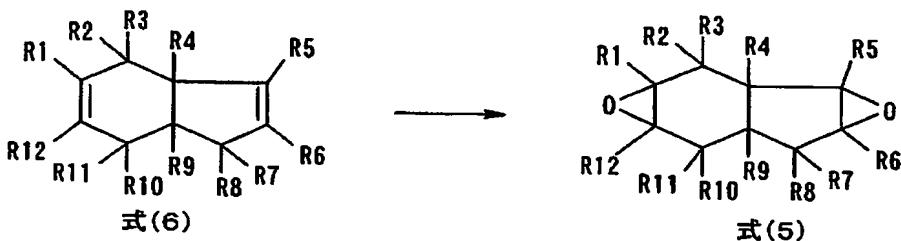


【0022】

式(5)で表される非エステル型脂環エポキシ化合物において、R1～R12は、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基を示し、それぞれ同一であっても異なっていてよい。又、式(5)の非エステル型脂環エポキシ化合物の製造方法であるが、例えば、脂環式インデン骨格を持つ式(6)で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸または過酸化水素水によって酸化させることにより製造することができる。

【0023】

【化9】



【0024】

本発明における(B)上記(A)と異なるエポキシ化合物は、分子中にエポキシ基を1個以上、好ましくは1～2個有する化合物である。このエポキシ基は脂環式エポキシ基でも脂環式エポキシ基以外のエポキシ基でもよく、分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物の具体例としては、ジシクロペニタジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレン-1,2-ジ(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸)エステルなどが挙げられ、中でも3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランが好ましい。尚、これらの化合物は単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。ここで、念の為申し添えると、本発明における、「(B)上記(A)と異なるエポキシ化合物」には、エステル型脂環エポキシ化合物を使用しても差し支えない。これは、「課題を解決するための手段」で述べた「脂環エポキシからエステル結合を外すことで透明性が保たれたままエポキシ樹脂の耐熱性、寸法安定性が向上する」とことと一見矛盾するが、要は程度問題であり、非エステル型脂環エポキシ化合物である(A)成分の割合が多ければ、(B)成分にエステル型脂環エポキシ化合物を使用しても透明性は保たれる。

【0025】

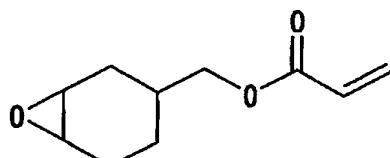
一方、分子中に脂環式エポキシ基以外のエポキシ基を有する化合物としては、ビスフェノールA型、F型に代表される各種ビスフェノール型のジグリシジルエーテル(市販品としては、エピコート828, 806(ジャパンエポキシレジン社製)YD-128(東都化成製)など)、ビスフェノール型エポキシ樹脂の核水添品(市販品としては、HBE-100(新日本理化製)、YX-4000(ジャパンエポキシレジン社製)など)が挙げられる。その他に、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテルなどの環状脂肪族骨格を持ったグリシジルエーテル(市販品としては、DME-100(新日本理化製)など)、ノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル、DCPDなどを共重合させたノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレンなどの多環芳香族のグリシジルエーテル、脂環骨格に末端エポキシを持つエポキシ樹脂(市販品としては、EHP-E3150, EHPE-3150CE(ダイセル化学工業製)など)、エポキシ基を持ったシリコン樹脂(市販品としては、A-186(日本ユニカー製)、KBM303、KBM403、KBM42(信越化学工業製)など)も挙げられる。

【0026】

本発明における（D）エポキシ基を有するアクリル樹脂、又は、エポキシ基の他に水酸基も有するアクリル樹脂は、エポキシ基を含むモノマーを重合するか、又は、エポキシ基を含むモノマーと水酸基を含むモノマーを共重合することで得ることが出来る。エポキシ基を含むモノマーとしては、グリシジルエーテル又は、類似の末端エポキシを持つ化合物、脂環エポキシなど有する（メタ）アクリル酸エステルなどを挙げることができる。具体例としては、グリシジルメタクリレート、2-メチルグリシジルメタクリレート、エポキシ化イソプレニルメタクリレート、さらに以下の構造式のエポキシ基含有（メタ）アクリレート CYM M-100 及び、CYM A-200（ダイセル化学工業製）などが挙げられる。

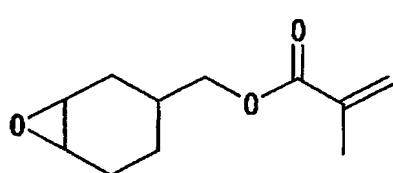
【0027】

【化10】



[CYM A-200]

【0028】



[CYM M-100]

一方、水酸基を含有するモノマーとしては、ヒドロキエチルアクリレート、ヒドロキエチルメタクリレート、及びこれらの水酸基含有アクリレートをカプロラクトン変性したモノマー（商品名FM-1、FM-3、FM-10、FA-1、FA-3でダイセル化学工業より市販されている。）が挙げられる。

【0029】

本発明における（D）エポキシ基を有するアクリル樹脂、又は、エポキシ基の他に水酸基も有するアクリル樹脂には、モノマーとして、エポキシ基を含むモノマーと水酸基を含むモノマーの他、通常のアルキルアクリレート単量体を共重合に使用することができる。

【0030】

共重合に使用することができる通常のアルキルアクリレート単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-, i-又はt-ブチルアクリレート、n-, i-もしくはt-ブチルメタアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の如きアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～24のアルキル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～8個のヒドロキシアルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸などの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド又はこれらの誘導体；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルピバレート、ベオバモナー（シェル化学社製、分岐脂肪酸のビニルエステル）、サイラプレーンFM0711、同FM0721、同FM0725（以上、いずれもチッソ社製、末端にメタクリロイル基を有するポリジメチルシロキサンマクロモノマー）、その他ビニル単量体を挙げができる。

【0031】

本発明における(D)エポキシ基を有するアクリル樹脂、又は、エポキシ基の他に水酸基も有するアクリル樹脂をモノマーから製造する際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2、4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジセチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、AIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)、ABN-E(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))、ABN-V(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル))、パープチルO(t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート)などを使用することができる。

【0032】

重合開始剤の使用量は、モノマー100重量部に対して、1~10重量部、好ましくは3~6重量部である。重合開始剤は、一部あらかじめ反応器に仕込んでおいても良いし、モノマーに配合しても、又は配合せず別々に滴下しても良い。また、モノマーを仕込んだ後に開始剤を追加仕込みにしても良い。

【0033】

好ましい重合温度は、90~130℃で、より好ましくは、100~120℃である。温度が、130℃以上では、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し好ましくない。一方、90℃以下では、重合時間が長くなり好ましくない。

【0034】

本発明における(D)エポキシ基を有するアクリル樹脂、又は、エポキシ基の他に水酸基も有するアクリル樹脂中のエポキシ基の量は、オキシラン酸素濃度として、4~12%、好ましくは、5.5~11.5%である。又、エポキシ基の他に水酸基も有するアクリル樹脂中の水酸基の量は、水酸基価として1~300の範囲が好ましく、更に、1.5~250の範囲がより好ましい。

【0035】

本発明における(C)カチオン重合開始剤は、加熱によりカチオン種を発生して重合を開始させる化合物であり、例えば、下記式(I)~(XV)で示されるヘキサフルオロアントチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアンチモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルゼネート塩及びその他のカチオン重合開始剤を挙げることができる。

【0036】

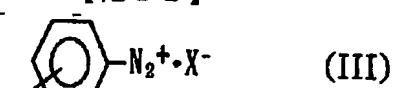
【化11】



(上記式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表わし、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)

【0037】

【化12】

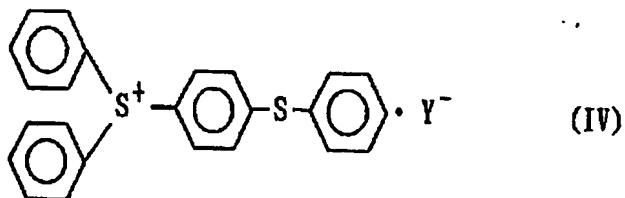


(R²⁰)_r

(上記式中、R²⁰は炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表わし、rは0~3の整数を表わし、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす)

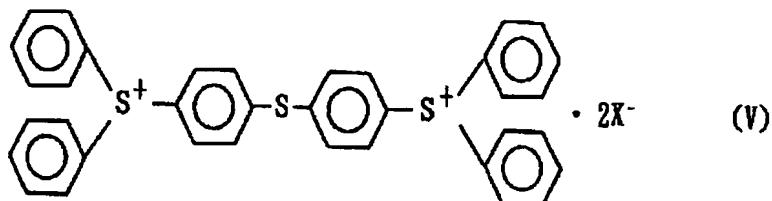
【0038】

【化13】

(上記中、Y⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻又はSbF₅(OH)⁻を表わす。)

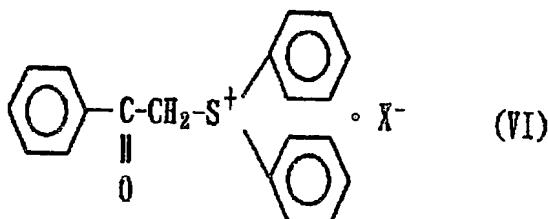
【0039】

【化14】

(上記式中、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)

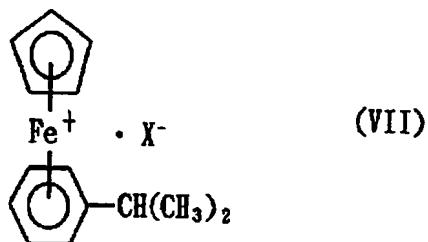
【0040】

【化15】

(上記式中、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)

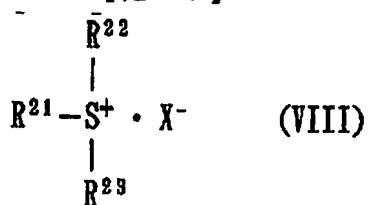
【0041】

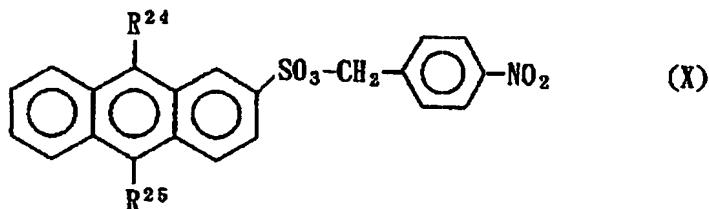
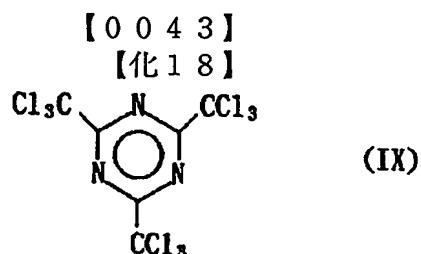
【化16】

(上記式中、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)

【0042】

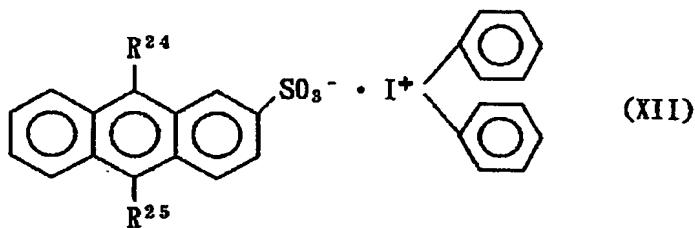
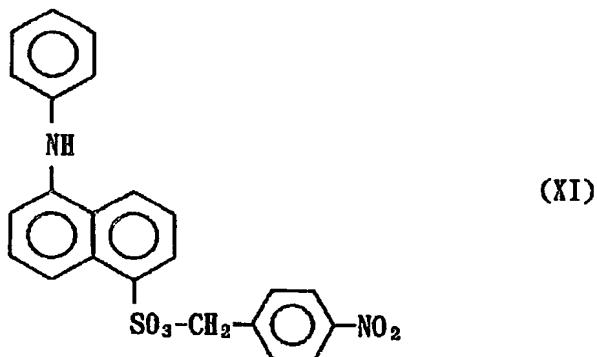
【化17】

(上記式中、R21は炭素原子数7～15のアラルキル基又は炭素原子数3～9のアルケニル基を表わし、R22は炭素原子数1～7の炭化水素基又はヒドロキシフェニル基を表わし、R23は酸素原子又は硫黄原子を含有していてもよい炭素原子数1～5のアルキル基を表わし、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)



(上記式中、R24及びR25はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表わす。)

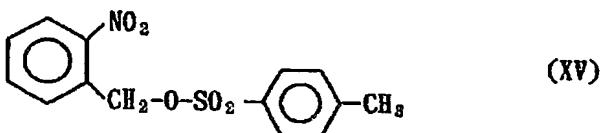
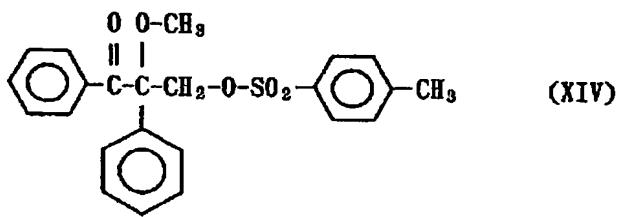
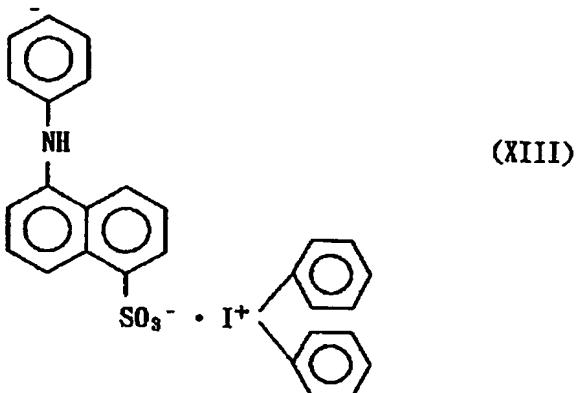
【0044】
【化19】



(上記式中、R24及びR25はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表わす。)

【0045】

【化20】



【0046】

(C) カチオン重合開始剤としては市販品を使用することもできる。市販品としては、例えば、スルホニウム塩系のカチオン重合開始剤であるSI-100L、SI-60L（以上三新化学工業製）、CP-66（旭電化工業製）などを挙げることができる。

【0047】

また、これらのカチオン重合開始剤の他に、アルミ、又はチタンとベータジケトン類とのキレート化合物とシラノール基を持つ化合物またはビスフェノールSとを組み合わせたものも使用できる。アルミ又はチタンに配位するベータジケトン類としては、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルが挙げられる。これらキレート化合物としては、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート（商品名ALCH-TR、川研ファインケミカル）、アルミニウムトリスアセチルアセトナートが挙げられる。

【0048】

本発明の熱硬化型樹脂組成物には、上記(A)成分、(B)成分、(D)成分及び(C)成分以外に、必要に応じて、着色顔料、体质顔料などの顔料類、ポリオール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン樹脂などの改質樹脂、無機又は有機樹脂微粒子、溶剤、染料などを配合することができる。

【0049】

尚、改質樹脂の配合量は、(A)非エステル型脂環エポキシ化合物と、(B)上記(A)と異なるエポキシ化合物の合計量100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは5～10重量部である。

【0050】

本発明の熱硬化型樹脂組成物は、以上に述べた各成分を従来公知の攪拌方法、例えば、ディソルバーなどの攪拌機にて均一になるまで、攪拌することにより調製することができる。攪拌時の温度は、10℃～60℃の範囲にあることが好ましい。

【0051】

本発明における（A）成分と（B）成分の割合であるが、（A）成分と（B）成分の合計を100重量%とした場合、（A）成分は10～99重量%、好ましくは30～98重量%、より好ましくは50～97重量%であり、（B）成分は90～1重量%、好ましくは70～2重量%、より好ましくは50～3重量%である。（A）成分が10重量%未満になると、得られる硬化物の透明性、韌性が劣り、一方、（A）成分が99重量%を超えると、経済的に好ましくない。

【0052】

本発明の熱硬化型樹脂組成物における（C）成分の割合は、（A）成分と（B）成分の合計100重量部に対し、0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部である。

【0053】

本発明の熱硬化型樹脂組成物の第2の実施形態においては、更に（D）成分を添加する。（D）成分を添加することによって、硬化物の透明性、韌性がより向上する。（D）成分を加える割合は、（A）成分と（B）成分の合計100重量部に対し、1～50重量部、好ましくは2～30重量部、さらに好ましくは5～20重量部である。（D）成分の添加量が1重量部未満では、（D）成分の添加効果がなく、一方、（D）成分の添加量が50重量部を超えると、得られる硬化物の寸法安定性、耐熱性が低下する。

【0054】

本発明の熱硬化型樹脂組成物の硬化方法であるが、40～250℃、好ましくは45～240℃の温度で3～12時間加熱することにより硬化させることができる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、「%」及び「部」は、特に示す場合を除くほか「重量%」及び「重量部」を示す。

【0056】

【合成例1】 （A）非エステル型脂環式エポキシ化合物A-1の合成

前記式（2）の化合物であるビシクロヘキシル-3, 3'-ジエン406gと、酢酸エチル1217gを反応器に仕込み、窒素を気相部に流しながら、且つ、反応器内の温度を37.5℃に保ちながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率0.41重量%）457gを滴下した。過酢酸の酢酸エチル溶液滴下終了後、40℃で1時間攪拌を行い反応を終了した。続いて反応器を30℃まで冷却し、反応粗液を水洗した。その後70℃/20mmHgで反応粗液から低沸成分を除去し、エポキシ化合物415gを得た。得られたエポキシ化合物をA-1とする。A-1のオキシラン酸素濃度は14.7重量%で、収率は85%であった。

【0057】

得られたA-1を¹H NMRを用いて分析したところ、δ4.5～5ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9～3.1ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。よって、A-1が、前記式（1）の構造の非エステル型脂環式エポキシ化合物であることが確認された。

【0058】

【合成例2】 （A）非エステル型脂環式エポキシ化合物A-2の合成

前記式（4）の化合物であるシクロオクタジエン108gと、酢酸エチル108gを反応器に仕込み、窒素を気相部に流しながら、且つ、反応器内の温度を30℃になるように保ちながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液532gを滴下した。過酢酸の酢酸エチル溶液滴下終了後、30℃で5時間攪拌を行い反応を終了した。続いて反応器を20℃まで冷却し、攪拌状態の反応粗液に86.9gの炭酸ソーダを加えた後、更に10%NaOH水溶液219gを加え、攪拌を止めて静置し、反応粗液が2相に分離したら、下相の水相を抜き出した。この操作を3回繰り返した後に、残った有機相に対して250gの脱イオン水を加えて、残存する中和塩の洗浄を二回行った。その後、60℃/2

0 mmHg で反応粗液から低沸成分を除去し、ジエポキシ化合物 112.3 g を得た。得られたジエポキシ化合物を A-2 とする。A-2 の収率は 80.2 % であった。

【0059】

[合成例3] (A) 非エステル型脂環式エポキシ化合物 A-3 の合成

前記式(6)の化合物であるテトラヒドロインデン 240 g と、酢酸エチル 480 g を反応器に仕込み、窒素を気相部に流しながら、且つ、反応器内の温度を 30°C になるよう保ちながら約 3 時間かけて 30 重量% 過酢酸の酢酸エチル溶液 1220 g を滴下した。過酢酸の酢酸エチル溶液滴下終了後、30°C で 6 時間攪拌を行い反応を終了した。続いて反応器を 20°C まで冷却し、攪拌状態の反応粗液に 398 g の炭酸ソーダを加えた後、更に 10% NaOH 水溶液 1500 g を加え、攪拌を止めて静置し、反応粗液が 2 相に分離したら、下相の水相を抜き出した。続いて、残った有機相に対して 1000 g の脱イオン水を加えて、残存する中和塩の洗浄を行った。その後、40°C / 10 mmHg で反応粗液から低沸成分を除去し、ジエポキシ化合物 243 g を得た。得られたジエポキシ化合物を A-3 とする。A-3 の収率は 80 % であった。

【0060】

[合成例4～5] (D) エポキシ基を有するアクリル樹脂の合成

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコに表1に示される 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（商品名 CEL-2021）を 233 g 仕込む。そして空気を吹き込みながら 105～110°C に昇温し、表1に示されるモノマーと開始剤を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌を行い反応を終了した。合成例4で得られたエポキシ基の他に水酸基も有するアクリル樹脂を D-1、合成例5で得られたエポキシ基の他に水酸基も有するアクリル樹脂を D-2 とする。

【0061】

【表1】

		合成例4	合成例5
モノマー	CEL-2021(g)	233	233
	MMA(g)	55	65
	n-BMA(g)	15	10
	HEMA(g)	20	15
	CYM M-100(g)	10	
	GMA(g)		10
重合開始剤	AIBN(g)	3	3
	MEHQ(g)	0.3	0.3
生成物物性	水酸基価 (KOHmg/g)	23.6	18.3
	オキシラン酸素濃度 (重量%)	8.0	8.5

MMA : メチルメタクリレート

n-BMA : n-ブチルメタクリレート

HEMA : ヘキシルメタクリレート

GMA : グリジルメタクリレート

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

MEHQ : パラメトキシフェノール

【0062】

[実施例1～11 及び比較例1～3]

攪拌器、温度計を備えた 500 ml のフラスコに表2及び表3に示される各成分を加え、30°C で 20 分間攪拌して、熱硬化型樹脂組成物を得た。こうして得られた熱硬化型樹脂組成物を、離型フィルムを張ったガラス板上の厚さ 1 mm のテフロン（登録商標）製型枠の中に注型し、その上に離型フィルムを張ったガラス板を載せて下記の条件で樹脂組成

物を硬化させ試験片とした。こうして得られた試験片について、ガラス転移点、熱分解温度、寸法安定性、透明性を測定した。結果を表4及び表5に示す。

【0063】

○硬化条件

実施例1、3、4、6、7、8、9及び比較例1、2…50℃で4時間加熱後、180℃で2時間加熱。

実施例2、5、10、11及び比較例3 ……70℃で3時間加熱後、180℃で2時間加熱。

【0064】

【表2】

		実施例							(単位g) 比較例 1
		1	2	3	4	5	6	7	
(A)成分	A-1	80	75	97	65	50			
	A-2						50		
	A-3							50	
(B)成分	CEL-2021P	15	15	3	30	30	40	45	60
	EHPE-3150	5				20			
(C)成分	SI-60L	0.6		0.6	0.6		0.8	0.6	0.8
	ALCH-TR		0.2			0.15			
	ビスフェノールS		0.2			0.15			
(D)成分	D-1		10					10	40
	D-2				5		10		

【0065】

【表3】

		実施例					比較例 2 3
		8	9	10	11	2	
(A)成分	A-1	60	20	30			
	A-2				50		
(B)成分	CEL-2021P			40	25		50
	EHPE-3150	20	40	30	25	50	
	HBE-100					50	50
	DME-100	20	40				
(C)成分	SI-100L	0.6	0.5			0.6	
	ALCH-TR			0.2	0.25		0.2
	ビスフェノールS			0.2	0.25		0.2

【0066】

【表4】

	実施例							比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	
ガラス転移点 (°C)	256	222	275	208	194	179	186	161
熱分解温度 (°C)	245	233	256	219	210	197	206	188
寸法安定性 (%)	-0.85	-1.36	-0.06	-1.92	-2.02	-2.37	-2.18	-3.79
透明性 (%)	89.5	88.3	90.5	93.1	92.9	94.0	85.6	96.3

【0067】

【表5】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例2	比較例3
ガラス転移点 (°C)	211	189	192	181	190	143
熱分解温度 (°C)	231	202	210	221	207	178
寸法安定性 (%)	-1.01	-1.79	-1.83	-2.08	-3.14	-4.63
透明性 (%)	89.9	91.2	94.5	86.2	92.3	83.2

【0068】

実施例、比較例で用いた測定・評価方法を以下に示す。

- ・ガラス転移点の測定

TMA SS6100(セイコーインストルメント社製)を用いて、加重50g、昇温速度5°C/分で測定を行った。

- ・熱分解温度の測定

TG-DTAを用いて熱分解温度の測定を行った。3%重量減の温度を熱分解温度として表に記した。

- ・寸法安定性の測定

樹脂組成物の比重を比重瓶にて測定し、硬化物である試験片の比重は水中置換法にて測定し、下式から体積膨張率を算出した。

$$\{1 - (\text{硬化物の比重} / \text{組成物の比重})\} \times 100 \text{ (%)}$$

- ・透明性の測定

透過率測定装置を用いて、450nmの透過率を測定した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、寸法安定性、透明性に優れた、ガラス基板の代替品となる熱硬化型樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 非エステル型脂環エポキシ化合物 10～99重量%、及び、(B) 上記(A)と異なるエポキシ化合物 90～1重量%、((A)と(B)の合計は100重量%)からなる組成物 100重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤 0.01～20重量部を配合してなる熱硬化型樹脂組成物、あるいは、上記にさらに、(D) エポキシ基を有するアクリル樹脂 5～20重量部を配合してなる熱硬化型樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-300473

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏名 ダイセル化学工業株式会社